

Kraftstoffe mit verbesserter Additivwirkung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Additivgemisch, enthaltend wenigstens ein Polysiloxan-Antischaummittel und wenigstens eine teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure.

10 Ein wichtiger Bestandteil von Kraftstoff-Additivpaketen sind Antischaummittel, die das natürliche Schaumverhalten von Kraftstoffen, insbesondere beim Abfüllen, beispielsweise während des Tankvorgangs an der Zapfsäule, dämpfen sollen. Häufig verwendete Antischaummittel sind Polysiloxane, insbesondere Polysiloxan-Alkoxylate.

15 So beschreibt die US 6,093,222 Antischaum-Zusammensetzungen für Dieselkraftstoffe, die unterschiedliche Polysiloxane umfassen. Die Polysiloxane sind dabei mit langkettigen Polyethergruppen, organischen Polyolen, Kohlenwasserstoffresten und/oder Phenolresten substituiert. Aufgrund der hohen Kosten für die Herstellung
20 des Polysiloxan-Antischaummittel stellen diese jedoch in der Menge, in der sie zur Erzielung einer Antischaum-Performance benötigt werden, einen nicht unwesentlichen Kostenfaktor dar.

25 Die WO 95/04117 beschreibt eine Additivzusammensetzung, die ein Antischaum-Mittel und ein Stickstoff-haltiges aschefrei verbrennendes Dispergiermittel enthält. Das Stickstoff-haltige aschefrei verbrennende Dispergiermittel soll die Langzeitlagerstabilität des Antischaum-Mittels erhöhen. Das Dispergiermittel erniedrigt jedoch nicht die zur Dämpfung der Schaumbildung eines Kraftstoffs
30 benötigte Menge an Antischaummittel.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Additivgemisch bereitzustellen, das eine verbesserte Antischaumwirkung im Vergleich zu Antischaum-Mitteln des Standes der Technik aufweist.
35

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Additivgemisch, enthaltend

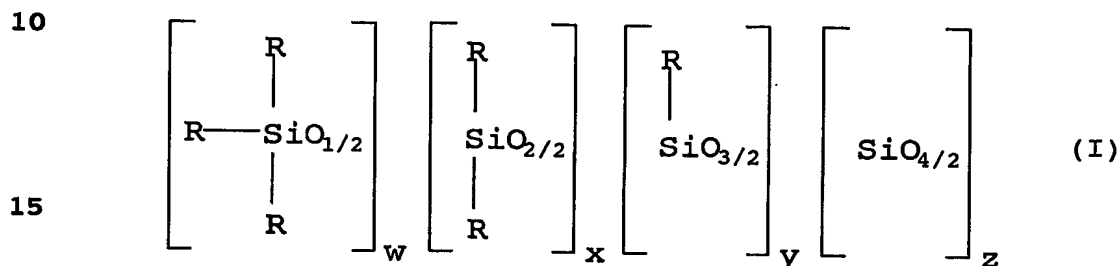
- 40 i) als Komponente A wenigstens ein Polysiloxan-Antischaummittel und
- ii) als Komponente B wenigstens eine teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure, eine langkettige Carbonsäure, einen Ester einer solchen Carbonsäure oder eine wenigstens eine
45 dieser Verbindungen umfassende Mischung.

2

Geeignete Polysiloxan-Antischaummittel sind alle dem Fachmann bekannten, gängigen Antischaum-Mittel auf Polysiloxanbasis. Derartige Antischaum-Mittel sind beispielsweise im ATC Doc. 52 "Fuel Additives and the Environment" beschreiben.

5

Bevorzugtes Antischaum-Mittel ist ein Polysiloxan der allgemeinen Formel I



worin

20

die Reste R jeweils unabhängig voneinander für einen Rest R¹, R², R³, R⁴ oder R⁵ stehen, worin

25 R¹ für einen aromatischen oder gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest steht,

R² für ein organisches Polyol steht,

30 R³ für einen Polyetherrest steht,

R⁴ für einen Phenolrest steht,

35 R⁵ für einen Rest R² steht, wobei jedoch die Hydroxygruppen ganz oder teilweise zu Diestern, Diethern, Acetalen und/oder Ketalen umgesetzt sind,

$$w = 2 + y + 2z,$$

40 y und z jeweils unabhängig für eine Zahl von 0 bis 2 stehen, wobei die Summe aus y und z einer Zahl von 0 bis 2 entspricht und

$$w + x + y + z = 20 \text{ bis } 60.$$

45 In R¹ steht der aromatische oder gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffrest vorzugsweise für C₁-C₂₄-Alkyl, insbesondere für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Decyl, Dodecyl oder Stearyl; C₃-C₂₄ Cycloalkyl, insbeson-

dere für Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl oder Cyclodecyl; C₄-C₂₄ Alkylcycloalkyl, insbesondere für Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl oder Ethylcyclohexyl; C₆-C₁₀-Aryl, insbesondere für Phenyl; oder C₇-C₁₈-Arylalkyl, insbesondere für Methylphenyl, Dimethylphenyl oder Phenylethyl. Besonders bevorzugt steht R¹ für C₁-C₂₄-Alkyl, insbesondere für Methyl.

In R² steht das organische Polyol vorzugsweise für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens zwei Hydroxygruppen, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochen ist. Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoffrest gesättigt. Der Rest R² weist vorzugsweise ein Molekulargewicht von 100 bis 700, besonders bevorzugt von 130 bis 650 und insbesondere von etwa 400, auf.

Die Reste R² werden in das Polysiloxangerüst beispielsweise eingeführt, indem man ein ungesättigtes Polyol mit einem Polysiloxan umsetzt, das an Silicium gebundene Wasserstoffatome enthält. Beispiele für zur Herstellung gesättigter Reste R² geeignete Polyole sind Trimethylolpropanmonoallylether, ethoxylierter Pentaerythritolallylether, propoxylierter Pentaerythritolallylether, Triisopropanolaminallylether, ethoxyliertes Allylsorbitol und 1,3-Allyloxypropandiol. Ein Beispiel für ein zur Herstellung eines ungesättigten Restes R² geeignetes Polyol ist 2-Butin-1,4-diol.

R³ steht vorzugsweise für einen Polyetherrest, der wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 75 Gew.-% und insbesondere 100 Gew.-% Ethylenoxid-Einheiten einpolymerisiert enthält. Vorzugsweise besitzt R³ ein Molekulargewicht von bis zu 1.500, besonders bevorzugt von 100 bis 350.

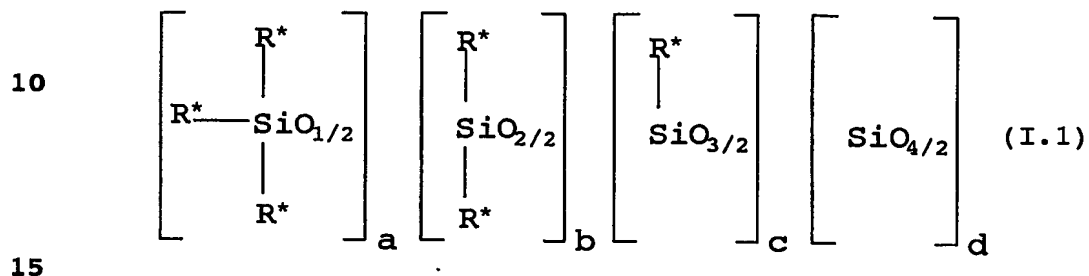
R⁴ steht vorzugsweise für einen Phenolrest, der mit ein- oder mehrfach ungesättigten Alken- und/oder Alkin-Resten substituiert ist. Geeignete Beispiele hierfür sind Eugenol, Vinylphenol, Vinylguaiacol und 4-Allylphenol.

Bei bevorzugten Polysiloxanen der Formel I beträgt der Quotient aus der Anzahl an R¹-Gruppen und der Anzahl an R²-Gruppen (R¹/R²) 3 bis 19.

Außerdem beträgt in bevorzugten Polysiloxanen I der Quotient aus der Summe der Anzahl an R³-, R⁴- und R⁵-Gruppen und der Anzahl an R²-Gruppen [(R³+R⁴+R⁵)/R²] 0 bis 2.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält Komponente A mehrere, voneinander verschiedene Polysiloxane I.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man dabei ein wie vorstehend definiertes Polysiloxan I mit einem Polysiloxan der allgemeinen Formel I.1



worin

die Reste R^* jeweils unabhängig voneinander für einen Rest R^1 oder R^3 stehen, wobei R^1 und R^3 wie bei Polysiloxan I definiert sind;

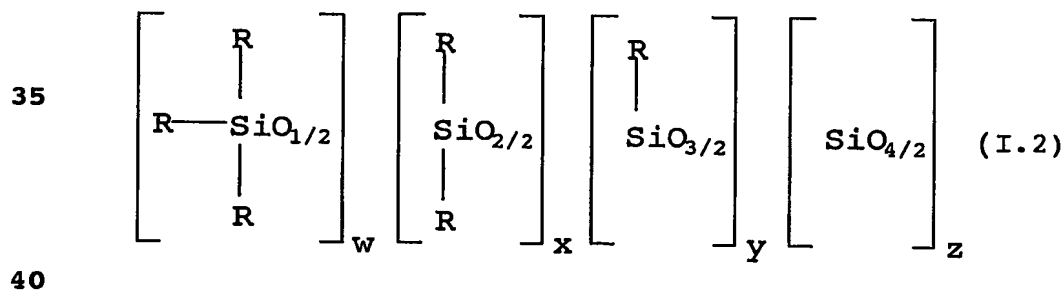
$$a = 2 + c + 2d;$$

c und d jeweils unabhängig für eine Zahl von 0 bis 2 stehen und

$$a + b + c + d = 15 \text{ bis } 50,$$

und/oder

mit einem Polysiloxan der allgemeinen Formel I.2



worin

R, w, x, y und z wie bei Polysiloxan I definiert sind, wobei R^2 für ein gesättigtes Polyol steht und

wobei der Quotient aus der Anzahl an R^3 -Gruppen und der Anzahl an

5

R^2 -Gruppen (R^3/R^2) und der Quotient aus der Anzahl an R^4 -Gruppen und aus der Anzahl der R^2 -Gruppen (R^4/R^2) größer 0 ist.

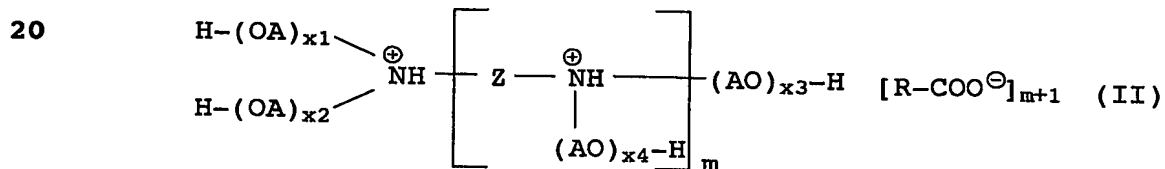
Derartige Polysiloxan-Kombinationen sind beispielsweise aus der
5 US 6,093,222 bekannt, worauf hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

In bevorzugten Polysiloxanen I.1 beträgt der Quotient aus der Anzahl an R^1 -Gruppen und der Anzahl an R^3 -Gruppen (R^1/R^3) 3 bis 19.
10

In bevorzugten Polysiloxanen I.2 beträgt der Quotient (R^3/R^2) 0,25 bis 5.

Bei Komponente B handelt es sich vorzugsweise um eine mit Aminen
15 teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure.

Besonders bevorzugt umfasst Komponente B wenigstens ein Fettsäuresalz der Formel II



25
worin

R für C_7 - C_{23} -Alkyl oder ein- oder mehrfach ungesättigtes
30 C_7 - C_{23} -Alkenyl, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxygruppen substituiert sind, steht;

A für C_2 - C_8 -Alkylen steht;

Z für C_1 - C_8 -Alkylen, C_3 - C_8 -Cycloalkylen oder C_6 - C_{12} -Arylen oder
35 C_7 - C_{20} -Arylalkylen steht;

m für eine Zahl von 0 bis 5 steht; und

x^1 , x^2 , x^3 und x^4 jeweils unabhängig für eine Zahl von 0 bis 24
40 stehen, wobei wenigstens ein x nicht für 0 steht,

und gegebenenfalls wenigstens eine weitere Fettsäure RCOOH , worin R wie vorstehend definiert ist.

45

Derartige Fettsäuresalze II sind beispielsweise in der WO 01/38463 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

- 5 Der im Carboxylat-Anion RCOO^- bzw. in der Fettsäure RCOOH auftretende längerkettige Rest R bezeichnet beispielsweise verzweigte oder vorzugsweise lineare C_7 - bis C_{23} -, vorzugsweise C_{11} - bis C_{21} -, vor allem C_{15} - bis C_{19} -Alkylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können. Beispiele für zugrundeliegende Carbonsäuren sind Octansäure, 2-Ethylhexansäure, Nonansäure, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, iso-Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure) und Eicosansäure. Die genannten Säuren können natürlichen oder synthetischen Ursprungs
15 sein. Es können auch Mischungen der genannten Säuren den Carboxylat-Anionen zugrundeliegen.

- Der im Carboxylat-Anion RCOO^- bzw. in der Fettsäure RCOOH auftretende längerkettige Rest R bezeichnet jedoch vorzugsweise ein- oder mehrfach ungesättigte C_7 - bis C_{23} -Reste, insbesondere ein- oder mehrfach ungesättigte C_{11} - bis C_{21} -, vor allem C_{15} - bis C_{19} -Alkenylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können. Diese ungesättigten Reste sind vorzugsweise linear. Einfach ungesättigte Fettsäuren sind zum Beispiel Palmitolein-, Olein- und Erucasäure. Bei mehrfach ungesättigten Alkenylgruppen enthalten diese vorzugsweise zwei oder drei Doppelbindungen. Beispiele für zugrundeliegende Carbonsäuren sind Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolsäure und Linolensäure. Besonders gute Ergebnisse erzielt man mit Ölsäure. Es können auch Mischungen solcher ungesättigten Carbonsäuren untereinander und auch mit den oben genannten gesättigten Carbonsäuren den Carboxylat-Anionen zugrundeliegen. Derartige Mischungen sind beispielsweise Tallöl, Tallölfettsäure und Rübölfettsäure. Die genannten ungesättigten Carbonsäuren und die genannten Mischungen sind in der Regel natürlichen Ursprungs.
35

- Die Alkylengruppierung A in Verbindungen der Formel II leitet sich vorzugsweise von entsprechenden Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid und cis- oder trans-2,3-Butylenoxid ab. Sie kann jedoch auch für 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen oder 1,8-Octylen stehen. A kann ebenfalls eine Mischung aus verschiedenen der genannten Gruppierungen darstellen. Besonders bevorzugt werden für A Ethylen-, 1,2-Propylen- oder 1,2-Butylen-Gruppen.
40

- 45 Die Variable Z bedeutet insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkylengruppierungen wie Methylen, 1,2-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen oder 2,3-Butylen, C_5 - bis C_6 -Cycloalkylengruppierungen wie 1,3-Cyclo-

pentyliden oder 1,3- oder 1,4-Cyclohexyliden oder C₆- bis C₈-Arylen- oder -Arylalkylengruppierungen wie 1,3- oder 1,4-Phenylen, 2-Methyl-1,4-phenylen oder 1,3- oder 1,4-Bismethylenphenylen.

- 5 Die Variable Z bedeutet jedoch vorzugsweise Polymethylengruppierungen der Formel $-(CH_2)_n-$ mit $n = 2$ bis 8, insbesondere mit $n = 2$ bis 6, also insbesondere 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen und 1,6-Hexylen, daneben aber auch 1,7-Heptylen und 1,8-Octylen.

10

Steht die Variable m für 0, liegen in der Regel, abhängig von der Summe (Σ) aller Variablen x^1 , x^2 und x^3 , Mischungen aus Mono-, Di- und/oder Trialkanolaminen oder reine Trialkanolamine den erfindungsgemäß verwendeten Fettsäuresalzen als kationische Komponente zugrunde. Beispiele für solche Alkanolamine sind Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin sowie die zugehörigen Mischungen. In dieser Gruppe ist das Ölsäuresalz von Triethanolamin [$(x^1+x^2+x^3) = 3$; A = Ethylen] von besonderem Interesse.

20

- Die Variable m steht jedoch vorzugsweise für die Zahl 1 oder 2. Für $m = 1$ liegen vollständig und/oder teilweise alkoxylierte Alkylendiamine wie 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin oder 1,4-Butylendiamin zugrunde. Für $m = 2$ liegen meist vollständig und/oder teilweise alkoxylierte Dialkylentriamine wie Di-(1,2-ethylen)-triamin, Di-(1,3-propylen)-triamin oder Di-(1,4-butylen)-triamin zugrunde. In dieser Gruppe sind die Bis-Ölsäuresalze von N,N,N',N'-Tetrakis-(2'-hydroxyethyl)-1,2-ethylendiamin ($\Sigma x = 4$) und N,N,N',N'-Tetrakis-(2'-hydroxypropyl)-1,2-ethylendiamin ($\Sigma x = 4$) sowie die Tris-Ölsäuresalze von mit 4 bis 5 mol Ethylenoxid oder 1,2-Propylenoxid umgesetztem Di-(1,2-ethylen)-triamin von besonderem Interesse.

- Es ist jedoch auch möglich, höhere Homologe der genannten Alkylendiamine und Dialkylentriamine wie beispielsweise Triethylentetramin ($m = 3$), Tetraethylenpentamin ($m = 4$) oder Pentaethylenhexamin ($m = 5$) als Aminkomponente für die erfindungsgemäß verwendeten Fettsäuresalze zugrunde zu legen.

- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Anzahl x, d. h. die Summe aus x^1 , x^2 , x^3 und x^4 (Σx), der eingeführten Alkylenoxid-Einheiten (OA) pro Amin-Molekül von der Anzahl der N-H-Bindungen im zugrundeliegenden Amin abhängig und kann der Anzahl der N-H-Bindungen entsprechen ($\Sigma x = m+3$). Es können jedoch auch mehr oder weniger OA-Einheiten eingebaut werden. Bei überstöchiometrischem Einbau ist eine Dreifachalkoxylierung pro N-H-Bindung [300% von ($m+3$)] im Hinblick auf die Eigenschaften der resultierenden Fett-

säuresalze eine bevorzugte Obergrenze. Bei unterstöchiometrischem Einbau ist eine im statistischen Mittel 50%ige Alkoxylierung [50% von (m+3)] eine entsprechende bevorzugte Untergrenze; hierbei liegen dann meist Mischungen aus Spezies mit verschiedenen hohen Alkoxylierungsgraden vor.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat die Summe (Σ) aller Variablen x einen Wert von 75% bis 125% von (m+3).

- 10 Die Fettsäuresalze der allgemeinen Formel II lassen sich üblicherweise leicht durch Alkoxylierung der zugrundeliegenden Amine nach üblichen Methoden und nachfolgende Neutralisation mit den Fettsäuren der Formel RCOOH herstellen.
- 15 Bei Verwendung von C₂- bis C₄-Alkylenoxiden wird die Alkoxylierung zweckmäßigerweise für die Einführung der ersten Alkylenoxid-Einheit in die N-H-Bindung in Gegenwart von geringen Mengen Wasser (meist 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Amin) ohne Katalysator bei Temperaturen von 80 bis 140 °C und für
- 20 die Einführung weiterer Alkylenoxid-Einheiten unter Ausschluß von Wasser in Gegenwart von basischen Katalysatoren wie Alkalimetallhydroxiden, z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, bei Temperaturen von 100 bis 150°C durchgeführt.
- 25 Die Neutralisation erfolgt in der Regel durch Erhitzen des so erhaltenen alkoxylierten Amins mit der entsprechenden stöchiometrischen oder leicht unterstöchiometrischen Menge (d.h. 90 bis 100 %, insbesondere 95 bis 100 % der Theorie) an Fettsäure auf Temperaturen von 30 bis 100°C, insbesondere 40 bis 80°C, für eine Zeit-
- 30 dauer von 15 Minuten bis 10 Stunden, insbesondere 30 Minuten bis 5 Stunden. Die Neutralisationsreaktion sollte so geführt werden, daß keine Carbonsäureester-Anteile im Produkt entstehen. In vielen Fällen können sowohl das alkoxylierte Amin als auch die Fettsäure als Flüssigkeiten eingesetzt werden, was die Umsetzung zum
- 35 entsprechenden Fettsäuresalz besonders einfach gestaltet. Die Reihenfolge des Zusammengebens von alkoxyliertem Amin und Fettsäure ist unkritisch, d.h. man kann sowohl das alkoxylierte Amin vorlegen und die Fettsäure zugeben als auch die Fettsäure vorlegen und das alkoxylierte Amin zugeben.
- 40 Es ist im Prinzip jedoch auch möglich, das alkoxylierte Amin und die Fettsäure als Einzelkomponenten den Additivkonzentraten oder den Mineralölprodukten zuzugeben und die Salzbildung dort erfolgen zu lassen.
- 45 Als brauchbare Komponenten B für die erfindungsgemäßen Additivgemische sind außerdem langkettige Carbonsäuren, Ester davon oder

Stoffgemische brauchbar, welche wenigstens eine dieser Komponenten enthalten.

Langkettige Carbonsäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen gesättigte und ungesättigte Mono- oder Polycarbonsäuren mit 4 bis 50 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 24 Kohlenstoffatomen. Liegen die Carbonsäuren in dimerisierter Form vor, so ist die Kohlenstoffanzahl entsprechend verdoppelt. Erfindungsgemäße Polycarbonsäuren umfassen vorzugsweise 2 bis 4 Carboxylgruppen. Erfindungsgemäße ungesättigte Carbonsäuren umfassen eine oder mehrere, vorzugsweise ein, zwei oder drei, insbesondere nicht kumulierte, Doppelbindungen.

Als bevorzugte Beispiele für gesättigte oder ungesättigte langkettige Monocarbonsäuren sind die im Zusammenhang mit obiger Definition für die Verbindung der Formel II angegebenen gesättigten oder ungesättigten C_8 - C_{24} -Monocarbonsäuren zu nennen.

Als Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind gesättigte oder ungesättigte Dicarbonsäuren zu nennen, wie zum Beispiel die dimmerisierte Variante von Oleinsäure.

Die eingesetzten Carbonsäuren können natürlichen oder synthetischen Ursprunges sein. Sie können als Reinsubstanz oder als Substanzgemisch, welches eine oder mehrere dieser Carbonsäuren, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Stoffen enthält, verwendet werden. Als nicht limitierende Beispiele können Tallöl-Fettsäuremischungen genannt werden. Diese umfassen typischerweise ein Gemisch aus gesättigten, einfach ungesättigten und mehrfach ungesättigten C_{18} -Carbonsäuren und wechselnde Anteile eines verseifbaren Harzes. Geeignete Produkte sind beispielsweise beschrieben in der WO-A-98/04656, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäßen brauchbaren langkettigen Carbonsäureester sind in herkömmlicher Weise durch Umsetzung obiger langkettiger Carbonsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen erhältlich.

Die in den erfindungsgemäßen Estern enthaltenen Alkohole sind vorzugsweise abgeleitet von geradkettigen oder verzweigten C_1 bis C_{20} -Alkanen und tragen 1 bis 8, wie zum Beispiel 1 bis 4 Hydroxylgruppen. Zyklische Alkohole mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sind ebenfalls brauchbar.

Bevorzugte nichtcyclische ein- oder mehrwertige Alkohole umfassen 2 bis 12, wie zum Beispiel 2 bis 5, Kohlenstoffatome, sind geradkettig oder verzweigt und weisen 1 bis 4 Hydroxylgruppen auf. Als

10

nicht limitierende Beispiele sind zu nennen einwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol und mehrwertige Alkohole wie Glykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythritol, Sorbitol, Mannitol, Inositol, Glukose und Fruktose. Der Hydrocar-
5 bylrest der erfindungsgemäß verwendbaren Alkohole kann gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor, in der Kohlenstoffkette enthalten.

Bei Verwendung mehrwertiger Alkohole können diese in den erfindungsgemäßen Estern in teilweise oder vollständig veresterter
10 Form vorliegen. Mono- und Diesterester sind dabei bevorzugt.

Als nicht limitierende Beispiele für brauchbare Ester sind Methylester obiger gesättigter oder ungesättigter Monocarbonsäuren zu
15 nennen, sowie die entsprechenden Veresterungsprodukte natürlich vorkommender Fettsäuren oder Fettsäuremischungen zu nennen. Insbesondere können genannt werden Mono- oder Diester, wie beispielsweise Glycerinmonooleat, Glycerindioleat und Glycerinmonostearat.

20

Im erfindungsgemäßen Additivgemisch werden Komponente A und Komponente B in einem Gewichtsverhältnis von vorzugsweise 1:200 bis 1:10, besonders bevorzugt von 1:100 bis 1:10 und insbesondere von 1:50 bis 1:10 eingesetzt.

25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Additivgemischs zur Additivierung von Kraftstoffzusammensetzungen, insbesondere zur Verbesserung der Antischaum-Performance einer Kraftstoffzusammensetzung.

30

Geeignete Kraftstoffe sind Ottokraftstoffe und Mitteldestillate, wie Dieselkraftstoffe, Heizöl oder Kerosin, wobei Dieselkraftstoffe bevorzugt sind.

35 Bei den Dieselkraftstoffen handelt es sich beispielsweise um Erdölraffinate, die üblicherweise einen Siedebereich von 100 bis 400°C haben. Dies sind meist Destillate mit einem 95%-Punkt bis zu 360°C oder auch darüber hinaus. Dies können aber auch sogenannte "Ultra Low Sulphur Diesel" oder "City Diesel" sein, gekennzeichnet durch einen 95%-Punkt von beispielsweise maximal 345°C und einen Schwefelgehalt von maximal 0,005 Gew.-% oder durch einen
40 95%-Punkt von beispielsweise 285°C und einen Schwefelgehalt von maximal 0,001 Gew.-%. Neben den durch Raffination erhältlichen Dieselkraftstoffen sind solche, die durch Kohlevergasung oder
45 Gasverflüssigung ("gas to liquid (GTL) Kraftstoffe) erhältlich sind, geeignet. Geeignet sind auch Mischungen der vorstehend ge-

nannten Dieselkraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen, wie Biodiesel.

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Additivgemisch zur
5 Additivierung von Dieselkraftstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt, d. h. mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger 0,005 Gew.-% und speziell von weniger als 0,001 Gew.-% Schwefel verwendet.

10

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines Kohlenwasserstoff-Kraftstoffs und eine wirksame Menge des erfindungsgemäßen Additivgemischs und gegebenenfalls mindestens einen weiteren
15 Zusatzstoff. Bezüglich geeigneter Kraftstoffe gilt das zuvor gesagte.

Das erfindungsgemäße Additivgemisch liegt im Kraftstoff vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 1000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt
20 von 20 bis 300 Gew.-ppm und insbesondere von 50 bis 150 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtmenge des additivierten Kraftstoffs, vor.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Additivkonzentrat, enthaltend das erfindungsgemäße Additivgemisch,
25 wenigstens ein Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.

Geeignete Verdünnungsmittel sind beispielsweise bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Kerosin, Naphtha oder
30 Brightstock. Geeignet sind darüberhinaus aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkanole. Bei Mitteldestillaten, insbesondere bei Dieselkraftstoffen bevorzugt verwendete Verdünnungsmittel sind Naphtha, Kerosin, Dieselkraftstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Solvent Naphtha schwer, Solveso[®] oder Shellsol[®] sowie Gemische dieser Lösungs- und Verdünnungsmittel.

Das erfindungsgemäße Additivgemisch liegt dabei im Konzentrat in einer Konzentration von 0,1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt
40 von 0,1 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, vor.

Geeignete Zusatzstoffe, die im erfindungsgemäßen Kraftstoff bzw. Konzentrat neben den erfindungsgemäßen Additivgemischen enthalten
45 sein können, insbesondere für Dieselkraftstoffe, umfassen Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Dehazer, Demulgatoren, andere übliche Schaumverhinderer ("Antifoam"), Antioxidantien, Metalde-

saktivatoren, multifunktionelle Stabilisatoren, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Farbstoffe, Marker, Lösungsvermittler, Antistatika, Schmierfähigkeitsverbesserer, die Kälteeigenschaften verbessernde Additive, wie Fließverbesserer ("MDFI"),
5 Paraffindispergatoren ("WASA") und die Kombination der beiden zuletzt genannten Additive ("WAFI"). Geeignete Zusatzstoffe sind beispielsweise beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1990) Vol. A 16, S. 719 ff., worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

10

Zu den üblichen Schaumverhinderern gehören die eingangs genannten Polysiloxane, acylierte Polyamine und deren Gemische mit davon verschiedenen N-Acylverbindungen, wie Polyalkenylbernsteinsäureamide.

15

Die synergistisch wirksame Kombination der Komponenten A und B im erfindungsgemäßen Additivgemisch führt zu einer deutlichen Verbesserung der Antischaum-Performance von mit ihm additivierten Kraftstoffen im Vergleich zu Additiven des Standes der Technik.

20

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiele

- 25 Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden mit folgenden Kraftstoffen durchgeführt:
- Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 mit einem Schwefelgehalt von 48 ppm: Diesel I
 - Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 mit einem Schwefelgehalt von 15 ppm (ULSD): Diesel II
 - 30 - Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 mit einem Schwefelgehalt von 4 ppm (MK1): Diesel III
 - Blend aus 5% Biodiesel in 95% Diesel I: Blend I
 - Blend aus 8% Ethanol in 91% Diesel I (1% Stabilisatorpaket): Blend II
 - 35 - Gas to Liquid-Kraftstoff: GTL
 - Blend aus 20% GTL in 80% Diesel I: Blend III

Als Schmierfähigkeitsverbesserer wurden folgende Produkte verwendet:
40 det:

Lubricity I: Produkt, hergestellt gemäß Beispiel 1

Lubricity II: Tallölfettsäuremischung erhältlich unter Handelsbezeichnung Kerocom LA 99 von der BASF AG
45

13

Lubricity III: Fettsäureestermischung mit Glycerinmonooleat als Hauptkomponente.

Als Antischaummittel wurde ein marktübliches Polysiloxan-Derivat 5 mit der Bezeichnung *Antischaum* eingesetzt.

Beispiel 1: Synthese eines Schmierfähigkeitsverbesserers (*Lubricity I*)

10 58,4 g (0,2 mol) N,N,N',N'-Tetrakis-(2'-hydroxypropyl)-1,2-ethy-
lendiamin (erhalten aus 1,2-Ethylen-diamin und 4 mol Propylenoxid
in Gegenwart von 3 Gew.-% Wasser bezogen auf die Menge des einge-
setzten Amins) wurden auf 60-80 °C erwärmt und innerhalb von zwei
Stunden unter Rühren mit 110,4 (0,4 mol) Ölsäure versetzt. Dabei
15 fiel der pH-Wert nicht unter 7. Abschließend wurde noch zwei
Stunden gerührt. Das erhaltene Produkt besaß einen N-Titer von
2,39 mmol/g.

Beispiel 2: Versuche zur Bestimmung der Antischaum-Performance

20

Die Bestimmung der Antischaum-Performance wurde gemäß BNPe-Test
nach Norm NF M 07-075 durchgeführt.

Die additivierten Kraftstoffe bzw. Blends wurden durch Zugabe der
25 o.g. Kombinationen aus jeweils 5 mg/kg *Antischaum* und 120 mg/kg
Schmierfähigkeitsverbesserer *Lubricity I* bis *III* erhalten. In der
nachfolgenden Tabelle sind die jeweils ermittelten Werte für das
Schaumvolumen und die Schaumabbauzeit in trockenen Kraftstoffen
aufgeführt.

30

Kraftstoff	Anti- schaummit- tel	Schmierfähig- keitsverbes- serer	Schaumvo- lumen [ml]	Schaumabbau- zeit [s]
35 Diesel I	0	0	120	63
Diesel II	0	0	115	46
Diesel III	0	0	110	35
Blend I	0	0	110	42
Blend II	0	0	100	40
40 GTL	0	0	115	57
Blend III	0	0	115	60
Diesel I	Antischaum	0	60	14
Diesel II	Antischaum	0	55	15
Diesel III	Antischaum	0	50	13
45 Blend I	Antischaum	0	60	16
Blend II	Antischaum	0	50	12
GTL	Antischaum	0	60	14

	Kraftstoff	Anti- schaummit- tel	Schmierfähig- keitsverbes- serer	Schaumvo- lumen [ml]	Schaumabbau- zeit [s]
	Blend III	Antischaum	0	60	14
5	Diesel I	Antischaum	Lubricity I	40	5
	Diesel II	Antischaum	Lubricity I	35	6
	Diesel III	Antischaum	Lubricity I	30	4
	Blend I	Antischaum	Lubricity I	35	6
	Blend II	Antischaum	Lubricity I	30	4
10	GTL	Antischaum	Lubricity I	35	5
	Blend III	Antischaum	Lubricity I	35	5
	Diesel I	Antischaum	Lubricity II	55	11
	Diesel II	Antischaum	Lubricity II	55	12
	Diesel III	Antischaum	Lubricity II	60	10
15	Diesel I	Antischaum	Lubricity III	60	13
	Diesel II	Antischaum	Lubricity III	55	16
	Diesel III	Antischaum	Lubricity III	50	13

Der Schmierfähigkeitsverbesserer alleine hatte keine positiven
20 Einfluß auf die Schaumwirkung.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus *Antischaum* und *Lubricity*
I, *II* und *III* zeigten im Vergleich zu der Wirkung von *Antischaum*
allein eine deutlich verbesserte Antischaum-Performance, bei
25 gleicher schmierfähigkeitsverbessernder Wirkung. Besonders her-
vorragende Ergebnisse erzielt man bei Verwendung von Schmierfä-
higkeitsverbesserern vom Typ *Lubricity I*.

30

35

40

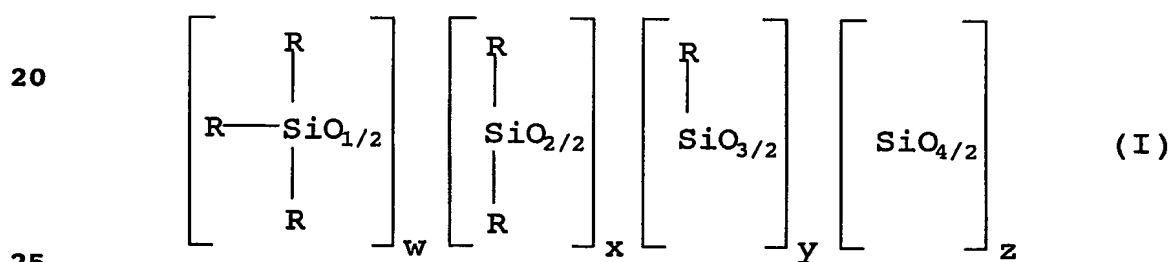
45

Patentansprüche

5 1. Additivgemisch, enthaltend

- i) als Komponente A wenigstens ein Polysiloxan-Antischaummittel und
- 10 ii) als Komponente B wenigstens eine teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure, eine langkettige Carbonsäure, einen Ester einer solcher Carbonsäure oder eine wenigstens eine dieser Verbindungen umfassende Mischung.

15 2. Additivgemisch nach Anspruch 1, wobei als Komponente A wenigstens ein Polysiloxan der allgemeinen Formel I enthalten ist,



worin

die Reste R jeweils unabhängig voneinander für einen Rest R¹, R², R³, R⁴ oder R⁵ stehen, worin

30

R¹ für einen aromatischen oder gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest steht,

R² für ein organisches Polyol steht,

35

R³ für einen Polyetherrest steht,

R⁴ für einen Phenolrest steht,

R⁵ für einen Rest R² steht, wobei jedoch die Hydroxygruppen ganz oder teilweise zu Diestern, Diethern, Acetalen und/oder Ketalen umgesetzt sind,

40

w = 2 + y + 2 z,

y und z jeweils unabhängig für eine Zahl von 0 bis 2 stehen, wobei die Summe aus y und z einer Zahl von 0 bis 2 entspricht und

w + x + y + z = 20 bis 60.

45

16

3. Additivgemisch nach Anspruch 2, wobei in der Komponente A

R^1 für C_1 - C_{24} -Alkyl, C_3 - C_{24} -Cycloalkyl, C_4 - C_{24} -Alkylcycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{18} -Arylalkyl steht,

5

R^2 für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest steht, der durch wenigstens zwei Hydroxygruppen substituiert ist und gegebenenfalls durch einen oder mehrere O-Atome unterbrochen ist,

10

R^3 für einen Polyether-Rest steht, der wenigstens 50 Gew.-% Ethylenoxid-Einheiten einpolymerisiert enthält und ein Molekulargewicht von bis zu 1.500 aufweist,

15

der Quotient aus der Anzahl der R^1 -Gruppen und der Anzahl der R^2 -Gruppen (R^1/R^2) 3 bis 19 beträgt und

der Quotient aus der Summe der Anzahl der R^3 -, R^4 - und R^5 -Gruppen und der Anzahl der R^2 -Gruppen [$(R^3+R^4+R^5)/R^2$] 0 bis 2 beträgt.

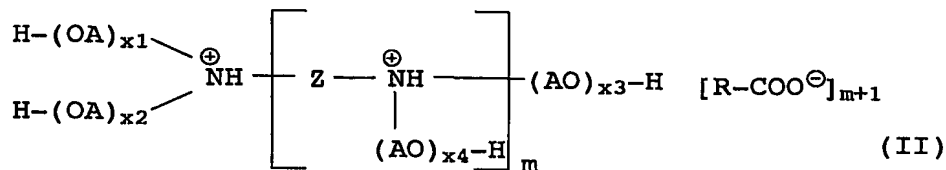
20

4. Additivgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente B wenigstens eine mit wenigstens einem Amin neutralisierte Fettsäure umfasst.

25

5. Additivgemisch nach Anspruch 4, wobei Komponente B wenigstens ein Fettsäuresalz der Formel II

30



35

worin

R für C_7 - C_{23} -Alkyl oder ein- oder mehrfach ungesättigtes C_7 - C_{23} -Alkenyl, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxygruppen substituiert sind, steht;

40

A für C_2 - C_8 -Alkylen steht;

Z für C_1 - C_8 -Alkylen, C_3 - C_8 -Cycloalkylen oder C_6 - C_{12} -Arylen oder C_7 - C_{20} -Arylalkylen steht;

45

m für eine Zahl von 0 bis 5 steht; und

x^1 , x^2 , x^3 und x^4 jeweils unabhängig für eine Zahl von 0 bis 24 stehen,

5

und gegebenenfalls wenigstens eine weitere Fettsäure RCOOH, worin R wie vorstehend definiert ist, umfasst.

6. Additivgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Komponente B wenigstens eine gesättigte oder ungesättigte Mono- oder Polycarbonsäure mit 4 bis 50 Kohlenstoffatomen oder wenigstens einen Ester einer solchen Carbonsäure mit einem ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 Hydroxylgruppen umfasst.

15

7. Additivgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente A und Komponente B in einem Gewichtsverhältnis von 1:200 bis 1:10 vorliegen.

8. Verwendung des Additivgemisches, das wie in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert ist, zur Additivierung von Kraftstoffzusammensetzungen.

9. Verwendung nach Anspruch 8, zur Verbesserung der Antischaum-Performance einer Kraftstoffzusammensetzung.

10. Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines Kohlenwasserstoff-Kraftstoffs und eine wirksame Menge eines Additivgemischs, das wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert ist, und gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.

30

11. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 10 oder Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, wobei es sich bei dem Kraftstoff um Dieselkraftstoff, Heizöl oder Kerosin handelt.

35

12. Kraftstoffzusammensetzung oder Verwendung nach Anspruch 11, wobei es sich bei dem Dieselkraftstoff um einen solchen, der durch Raffination, Kohlevergasung oder Gasverflüssigung erhältlich ist, oder um ein Gemisch davon mit regenerativen Kraftstoffen handelt.

40

13. Additivkonzentrat, enthaltend ein Additivgemisch gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 7 und wenigstens ein Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/ 03/12275A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10L1/14 B01D19/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10L B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 859 040 A (ETHYL PETROLEUM ADDITIVES LTD) 19 August 1998 (1998-08-19)	1,6,8-13
Y	page 3, line 5 - line 54; claims 1,2	2-5
Y	US 6 093 222 A (HAUBRICHS ROLF ET AL) 25 July 2000 (2000-07-25) cited in the application the whole document	2,3
Y	WO 01/038463 A (OPPENLAENDER KNUT ; BASF AG (DE); BERGEMANN MARCO (DE); BRAND SIEGBERT) 31 May 2001 (2001-05-31) page 12, line 1 - line 26; example 1 ----- -/--	4,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2004

Date of mailing of the international search report

24/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/ 03/12275

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/39254 A (SHELL INT RESEARCH) 6 July 2000 (2000-07-06) page 9, line 31 - page 10, line 3; example 1 page 12 - page 14	1,6-13
X	GB 954 209 A (HERCULES POWDER CO LTD) 2 April 1964 (1964-04-02) page 4, line 87 - page 5, line 21; examples 1,19	1,4-6
X	US 5 032 662 A (BERGER ROLAND ET AL) 16 July 1991 (1991-07-16) claims 1,7	1
X	EP 0 234 716 A (PROCTER & GAMBLE) 2 September 1987 (1987-09-02) claims 1,3	1,6,7
X	FR 1 392 891 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 19 March 1965 (1965-03-19) page 2, column 2 page 3, column 2, line 4 - line 12	1,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/03/12275

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0859040	A	19-08-1998	GB	2322138 A		19-08-1998
			CA	2228989 A1		17-08-1998
			CN	1199771 A ,B		25-11-1998
			DE	69805225 D1		13-06-2002
			DE	69805225 T2		05-12-2002
			EP	0859040 A1		19-08-1998
			ID	19923 A		20-08-1998
			SG	79226 A1		20-03-2001
US 6093222	A	25-07-2000	US	6001140 A		14-12-1999
			BR	9915782 A		24-07-2001
			CN	1261620 A		02-08-2000
			EP	1010748 A1		21-06-2000
			JP	2000178571 A		27-06-2000
			KR	2000048119 A		25-07-2000
			NO	996180 A		16-06-2000
			SG	85685 A1		15-01-2002
			US	2002129542 A1		19-09-2002
			US	6221815 B1		24-04-2001
			AU	2425797 A		29-10-1997
			BR	9708590 A		03-08-1999
			CA	2258708 A1		16-10-1997
			CN	1219951 A ,B		16-06-1999
			EP	0891406 A1		20-01-1999
			JP	2000510507 T		15-08-2000
			KR	2000005233 A		25-01-2000
			WO	9738067 A1		16-10-1997
WO 0138463	A	31-05-2001	DE	19955651 A1		23-05-2001
			AU	1520501 A		04-06-2001
			BR	0015682 A		06-08-2002
			CA	2388065 A1		31-05-2001
			CZ	20021730 A3		16-10-2002
			EE	200200256 A		16-06-2003
			WO	0138463 A1		31-05-2001
			EP	1230330 A1		14-08-2002
			HU	0204038 A2		28-04-2003
			JP	2003514979 T		22-04-2003
			NO	20022319 A		15-05-2002
			SK	7002002 A3		08-10-2002
			TR	200201313 T2		21-08-2002
			ZA	200204851 A		18-06-2003
WO 0039254	A	06-07-2000	AU	3044100 A		31-07-2000
			WO	0039254 A1		06-07-2000
			US	6200359 B1		13-03-2001
GB 954209	A	02-04-1964	US	3076768 A		05-02-1963
			CA	662734 A		
			DE	1419684 A1		02-01-1969
			FI	40456 B		31-10-1968
			NL	120374 C		
			NL	253992 A		
			US	3408306 A		29-10-1968
US 5032662	A	16-07-1991	DE	3807247 C1		24-05-1989
			AT	88651 T		15-05-1993
			DE	58904171 D1		03-06-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 03/12275

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5032662	A		DK	100689 A	06-09-1989
			EP	0331952 A2	13-09-1989
			ES	2056976 T3	16-10-1994
			JP	1249109 A	04-10-1989
			JP	1847187 C	07-06-1994
			JP	5060965 B	03-09-1993
			NO	890119 A ,B,	06-09-1989
EP 0234716	A	02-09-1987	US	4686060 A	11-08-1987
			AT	53062 T	15-06-1990
			AU	582521 B2	23-03-1989
			AU	6795687 A	30-07-1987
			CA	1289844 C	01-10-1991
			CN	87100469 A ,B	12-08-1987
			DE	3762880 D1	28-06-1990
			EG	18516 A	30-04-1993
			EP	0234716 A1	02-09-1987
			GB	2185752 A ,B	29-07-1987
			GR	3004002 T3	31-03-1993
			HK	33293 A	16-04-1993
			JP	62230899 A	09-10-1987
			NZ	219043 A	27-09-1989
			PT	84168 A ,B	01-02-1987
			SG	96892 G	04-12-1992
FR 1392891	A	19-03-1965	DE	1444442 A1	12-12-1968

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/ 03/12275

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C10L1/14 B01D19/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C10L B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 859 040 A (ETHYL PETROLEUM ADDITIVES LTD) 19. August 1998 (1998-08-19)	1,6,8-13
Y	Seite 3, Zeile 5 - Zeile 54; Ansprüche 1,2	2-5
Y	US 6 093 222 A (HAUBRICHS ROLF ET AL) 25. Juli 2000 (2000-07-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	2,3
Y	WO 01/038463 A (OPPENLAENDER KNUT ; BASF AG (DE); BERGEMANN MARCO (DE); BRAND SIEGBERT) 31. Mai 2001 (2001-05-31) Seite 12, Zeile 1 - Zeile 26; Beispiel 1	4,5
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

de La Morinerie, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern Aktenzeichen
PCT/ 03/12275

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/39254 A (SHELL INT RESEARCH) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Seite 9, Zeile 31 - Seite 10, Zeile 3; Beispiel 1 Seite 12 - Seite 14 -----	1,6-13
X	GB 954 209 A (HERCULES POWDER CO LTD) 2. April 1964 (1964-04-02) Seite 4, Zeile 87 - Seite 5, Zeile 21; Beispiele 1,19 -----	1,4-6
X	US 5 032 662 A (BERGER ROLAND ET AL) 16. Juli 1991 (1991-07-16) Ansprüche 1,7 -----	1
X	EP 0 234 716 A (PROCTER & GAMBLE) 2. September 1987 (1987-09-02) Ansprüche 1,3 -----	1,6,7
X	FR 1 392 891 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 19. März 1965 (1965-03-19) Seite 2, Spalte 2 Seite 3, Spalte 2, Zeile 4 - Zeile 12 -----	1,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung für die selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen
PCT 03/12275

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0859040 A	19-08-1998	GB 2322138 A CA 2228989 A1 CN 1199771 A ,B DE 69805225 D1 DE 69805225 T2 EP 0859040 A1 ID 19923 A SG 79226 A1	19-08-1998 17-08-1998 25-11-1998 13-06-2002 05-12-2002 19-08-1998 20-08-1998 20-03-2001
US 6093222 A	25-07-2000	US 6001140 A BR 9915782 A CN 1261620 A EP 1010748 A1 JP 2000178571 A KR 2000048119 A NO 996180 A SG 85685 A1 US 2002129542 A1 US 6221815 B1 AU 2425797 A BR 9708590 A CA 2258708 A1 CN 1219951 A ,B EP 0891406 A1 JP 2000510507 T KR 2000005233 A WO 9738067 A1	14-12-1999 24-07-2001 02-08-2000 21-06-2000 27-06-2000 25-07-2000 16-06-2000 15-01-2002 19-09-2002 24-04-2001 29-10-1997 03-08-1999 16-10-1997 16-06-1999 20-01-1999 15-08-2000 25-01-2000 16-10-1997
WO 0138463 A	31-05-2001	DE 19955651 A1 AU 1520501 A BR 0015682 A CA 2388065 A1 CZ 20021730 A3 EE 200200256 A WO 0138463 A1 EP 1230330 A1 HU 0204038 A2 JP 2003514979 T NO 20022319 A SK 7002002 A3 TR 200201313 T2 ZA 200204851 A	23-05-2001 04-06-2001 06-08-2002 31-05-2001 16-10-2002 16-06-2003 31-05-2001 14-08-2002 28-04-2003 22-04-2003 15-05-2002 08-10-2002 21-08-2002 18-06-2003
WO 0039254 A	06-07-2000	AU 3044100 A WO 0039254 A1 US 6200359 B1	31-07-2000 06-07-2000 13-03-2001
GB 954209 A	02-04-1964	US 3076768 A CA 662734 A DE 1419684 A1 FI 40456 B NL 120374 C NL 253992 A US 3408306 A	05-02-1963 02-01-1969 31-10-1968 29-10-1968
US 5032662 A	16-07-1991	DE 3807247 C1 AT 88651 T DE 58904171 D1	24-05-1989 15-05-1993 03-06-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/JP03/12275

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5032662 A		DK 100689 A	06-09-1989
		EP 0331952 A2	13-09-1989
		ES 2056976 T3	16-10-1994
		JP 1249109 A	04-10-1989
		JP 1847187 C	07-06-1994
		JP 5060965 B	03-09-1993
		NO 890119 A ,B,	06-09-1989
EP 0234716 A	02-09-1987	US 4686060 A	11-08-1987
		AT 53062 T	15-06-1990
		AU 582521 B2	23-03-1989
		AU 6795687 A	30-07-1987
		CA 1289844 C	01-10-1991
		CN 87100469 A ,B	12-08-1987
		DE 3762880 D1	28-06-1990
		EG 18516 A	30-04-1993
		EP 0234716 A1	02-09-1987
		GB 2185752 A ,B	29-07-1987
		GR 3004002 T3	31-03-1993
		HK 33293 A	16-04-1993
		JP 62230899 A	09-10-1987
		NZ 219043 A	27-09-1989
		PT 84168 A ,B	01-02-1987
		SG 96892 G	04-12-1992
FR 1392891 A	19-03-1965	DE 1444442 A1	12-12-1968